

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-120180

(43)Date of publication of application : 21.09.1981

(51)Int.Cl.

H01L 41/18  
C04B 35/00  
H01B 3/12

(21)Application number : 56-019248

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 12.02.1981

(72)Inventor : YONEZAWA MASATOMO  
ONO TOMEJI

## (54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a piezoelectric porcelain having a high performance and a mass productivity by combining x, y and z in  $K_xNayLizNbO_3$  ( $x+y+z=1$ ) within a certain range, and adding 0.05~0.5mol% of  $MnO$  as a by-product component.

CONSTITUTION: After weighing and mixing powders of  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Nb_2O_3$ ,  $Li_2CO_3$  and  $MnCO_3$  to a given amount those are sintered to form a solid solution of  $KNbO_3-NaNbO_3-LiNbO_3$ . When this composition is shown by  $K_xNayLizNbO_3$  ( $x+y+z=1$ ) defining a total value of x, y and z within the above range and further a certain amount of  $MnO$  is added therein as a subcomponent, the dielectric constant decreases more by keeping low the value of the mechanical quality constant as a vibrator, and a electric mechanical coupling factor increases in the diameter direction, thereby being able to obtain a piezoelectric porcelain having a low dispersion. Furthermore, the effect of  $MnO_2$  is low in case of less than 0.05mol%, while an uniform porcelain is not obtained in case of more than 0.5mol%.

x	y	z
0.0 5	0.9 3	0.0 2
0.4 9	0.4 9	0.0 2
0.4 0	0.4 0	0.2 0
0.0 4	0.7 6	0.2 0

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑪特許公報(B2) 昭57-6713

⑥Int.Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 41/18  
C 04 B 35/00  
H 01 B 3/12

識別記号 101  
厅内整理番号 7131-5F  
6375-4G  
7216-5E

⑫⑬公告 昭和57年(1982)2月6日  
発明の数 1

(全3頁)

1

2

## ④圧電性磁器

⑤特 願 昭56-19248  
⑥出 願 昭49(1974)11月15日  
(前特許出願日援用)  
(手続補正書提出の日)  
公 開 昭56-120180  
⑦昭56(1981)9月21日

⑧発明者 米沢正智  
東京都港区芝五丁目33番1号日本  
電気株式会社内  
⑨発明者 大野留治  
東京都港区芝五丁目33番1号日本  
電気株式会社内  
⑩出願人 日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目33番1号  
⑪代理人 弁理士 内原晋

## ⑫特許請求の範囲

1 主成分組成が  $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$  で構成されこれを  $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$  とし、 $x+y+z = 1.00$  と表わした時に  $x, y, z$  が、それぞれ

x	y	z
0.05	0.93	0.02
0.49	0.49	0.02
0.40	0.40	0.20
0.04	0.76	0.20

で表わされる組成範囲内にある配合比を持ち、副成分として酸化マンガン ( $\text{MnO}$ ) を主成分に対し 0.05 ~ 0.5 モル% の範囲で含有する圧電性磁器。

## 発明の詳細な説明

本発明は機械的品質係数を低い値に保持しながら電気機械結合係数を増大および誘電率を低下させめた圧電性磁器にかかり、その主目的とする所は、超音波探傷器における探触子の振動子材料を提供することにある。

本発明の圧電性磁器はニオブ酸カリウム ( $\text{KNbO}_3$ ) - ニオブ酸ナトリウム ( $\text{NaNbO}_3$ ) - ニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ ) 系固溶体に副成分として酸化マンガン ( $\text{MnO}$ ) を含有せしめた固溶体で構成される。

本発明にかかる圧電性磁器の主たる応用目的である超音波探傷器では、探傷に用いる周波数は、200 KHz ~ 25 MHz の範囲内のものが大部分であり、特に 1 ~ 5 MHz の範囲のものが最もよく用いられている。すなわち、高い周波数領域で使用されるために探傷器用振動子の誘電率は、できるだけ小さいことが望まれる。

そして、電気振動を超音波振動に変え、また、超高波振動を電気振動に変える電気音響交換能率は、電気機械結合係数の 2 乗に比例する。電気機械結合係数が大きいほど感度がよくなる。

さらに、現在もつとも広く使用されている超音波探傷器は、パルス式探傷器である。このパルス式探傷器では、分解能を上げるために細いパルスを送受する必要があり、このためには、振動子の機械的品質係数 ( $Q_m$ ) が小さいことが望まれる。

従来、この振動子材料としては、水晶、チタン酸バリウム系磁器、ジルコンチタン酸鉛系磁器、または、 $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$  二成分系磁器が用いられてきた。しかしながら、水晶では電気音響交換能率がよくなく機械的品質係数 ( $Q_m$ ) が大きいし、チタン酸バリウム系磁器やジルコンチタン酸鉛系磁器では誘電率が高くなり、 $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$  系磁器では結晶型の変態温度が低いために温度に対する安定度が悪いという欠点があつた。そして、水晶などの機械的品質係数 ( $Q_m$ ) の高い振動子の場合は、振動子の温度の共振を押えてパルス幅の増大を防止し、分解能を高めるためダンパーを用いる必要があつた。

そこで、本発明者達は先に  $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$  で構成される固溶体を合成し、焼結性が容易で、誘電率や誘電損失の小さい、しかも、

## 3

径方向の電気機械結合係数の高い、そして、機械結合係数の高い、そして、機械的品質係数の低い特性を示すことを見出し、特願昭48-38952号として提案した。

ここで、有効な組成は  $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$  を  $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$  と表現した時に、 $x+y+z = 1.00$  でかつ、 $x, y, z$  が、それぞれ

x	y	z
0.05	0.93	0.02
0.49	0.49	0.02
0.40	0.40	0.20
0.04	0.76	0.20

なる範囲内にあることを明らかにした。

本発明は、上記組成範囲内の主成分組成物に副成分として酸化マンガン ( $\text{MnO}$ ) を含有せしめることにより、低い  $Q_m$  値を保持しながら誘電率を更に低下せしめたり、電気機械結合係数を増大せしめ、しかもそのばらつき (標準偏差) を小さくし超音波探傷器用振動子材料として量産性に富む優れた特性を持つ材料に改善されている。

次に、本発明を実施例によつて、具体的に説明する。

## 実施例

本発明の磁器を得る出発原料として炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、酸化

ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) の各粉末を用いた。

各粉末を所定量秤量し、無水エタノールを用いてポールミルで混合した。混合粉末を乾燥後700°Cないし1000°Cで予焼した。

粉碎後700 Kgf/cm²の圧力で成型し、1000°Cないし、1280°Cで空気中において焼結した。

得られた焼結磁器を1mmに切断した後、銀電極を焼き付けて、シリコンオイル中100°Cで4ないし5KV/mmの電界を30分印加して分極した。

以上のように圧電的に活性化した後、24時間放置し、圧電性を評価するために、径方向振動における電気機械結合係数 ( $K_r$ )、機械的品質係数 ( $Q_m$ ) を測定した。 $K_r$  や  $Q_m$  の測定は、I, R, E の標準回路の方法に従い、 $K_r$  の値の計算は共振および反共振周波数から計算する方式のものを採用した。

また、誘電率は1KHzで測定した。

なお、 $K_r$  の平均値および標準偏差は、各組成とも20枚の試料より計算したものである。

20  $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$  固溶体を  $\text{K}_z\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$  (ただし、 $x+y+z = 1.00$ ) と表わした時の  $x, y, z$  と副成分である酸化マンガン ( $\text{MnO}$ ) の含有量の代表的な値と、 $K_r$  の平均値、 $K_r$  の標準偏差  $Q_m \epsilon$  および  $\tan \delta$  との関係を第1表に示す。

第1表

	主成分組成			MnOの含有量 (モル%)	$K_r$ の平均値 (%)	$K_r$ の標準偏差 (%)	$Q_m$	$\epsilon$	$\tan \delta$ (%)
	x	y	z						
1 *	0.05	0.93	0.02	0	17.5	0.55	530	120	2.5
2	"	"	"	0.05	19.2	0.38	580	112	2.2
3 *	0.05	0.85	0.10	0	18.8	0.50	460	120	4.0
4	"	"	"	0.2	22.5	0.33	495	107	2.8
5 *	0.04	0.76	0.20	0	17.0	0.61	490	128	4.5
6	"	"	"	0.3	19.5	0.37	463	115	3.0
7 *	0.10	0.84	0.06	0	22.4	0.58	290	140	2.8
8	"	"	"	0.05	24.0	0.45	310	132	2.7
9	"	"	"	0.2	29.6	0.32	275	120	2.5
10	"	"	"	0.5	24.4	0.43	252	115	2.6
11 *	0.09	0.83	0.08	0	27.3	0.55	220	122	2.1
12	"	"	"	0.2	31.4	0.35	320	112	2.0
13 *	0.09	0.81	0.10	0	28.5	0.57	340	106	2.0

	主成分組成			MnOの含有量 (モル%)	Krの平均値 (%)	Krの標準偏差 (%)	Qm	$\epsilon$	tan $\delta$ (%)
	x	y	z						
14	0.09	0.81	0.10	0.2	30.9	0.39	410	96	2.0
15*	0.09	0.78	0.13	0	29.7	0.58	370	100	2.2
16	"	"	"	0.2	31.2	0.34	350	92	1.5
17*	0.09	0.75	0.16	0	27.4	0.55	490	91	2.0
18	"	"	"	0.2	28.9	0.36	450	86	1.8
19*	0.19	0.76	0.05	0	28.8	0.62	400	160	1.9
20	"	"	"	0.2	30.3	0.38	300	150	1.6
21*	0.27	0.63	0.10	0	32.4	0.69	216	232	2.8
22	"	"	"	0.3	35.2	0.43	235	205	2.2
23*	0.49	0.49	0.02	0	34.5	0.77	150	400	3.5
24	"	"	"	0.2	37.0	0.48	180	375	3.0
25*	0.40	0.40	0.20	0	34.0	0.73	230	450	3.8
26	"	"	"	0.4	36.5	0.41	210	410	3.0

注) 表に \*印を付したものは本発明に含まれない組成物である。

第1表の16.7と16.8ないし16.10を比較すれば 20 磁器に改善されている。

明らかなように、 $KNb_3 - NaNbO_3 - LiNbO_3$  の三成分固溶体に副成分として酸化マンガン ( $MnO$ ) を含有せしめれば低い  $Q_m$  の値を保持しながら電気機械結合係数 ( $Kr$ ) を増大させ、しかかも、そのばらつき、(標準偏差)を小さくしてい る。さらに、誘電率  $\epsilon$  を低下せしめて超音波探傷器用振動子材料として量産性に富む優れた圧電性

なお、 $MnO$ が0.05モル%未満では、特性改善の効果は小さく副成分である  $MnO$  の含有は有効でない。 $MnO$ が0.5モル%を越えると均一な磁器を得ることが困難になり、 $Kr$ が低下する。

したがつて、 $MnO$ の含有量は0.05～0.5モル%に限定される。